

## ГЕНЕРАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ТВЕРДОФАЗНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ В ЭТАНОЛЕ

С.Д. Лещик, П.И. Шупан, И.Г. Сергиенко

УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»,  
ул. Ожешко, 22, Гродно, 230023, Беларусь, s.lesh@grsu.by

Изучены размерные характеристики и габитус частиц, полученных при взаимодействии импульсного лазерного излучения с такими материалами как гальванический хром и кремний. Установлено, что при этом образуются частицы округлой формы с размером преимущественно до 100 нм. Показано, что длина волны, используемого лазерного излучения, оказывает влияние на размерное распределение частиц, генерируемых методом импульсной лазерной абляции хрома и кремния тел в этаноле.

### Введение

В настоящее время перспективы применения наночастиц в науке, промышленности, медицине и других сферах человеческой деятельности весьма широки [1]. Это обуславливает повышенный интерес к методам и технологиям получения частиц субмикронного и наноразмерного уровня. Генерация наноструктур при взаимодействии лазерного излучения с твердофазными материалами, находящимися в жидкости, является одним из достаточно просто реализуемых способов получения наносuspensions. При этом происходит абляция вещества непосредственно в жидкость, что при определенном сочетании материала мишени и различного рода жидкостей, позволяет получать частицы как из материала мишени, так и из продуктов химического взаимодействия аблируемого вещества с жидкостью. Отсутствие ограничений по материалу мишени, возможность использования большого количества оптически прозрачных жидкостей, широта варьирования режимов абляции дает исследователям обширное поле деятельности, результатом которой будет разработка теоретических и технологических основ формирования наноструктур методом лазерной абляции твердофазных материалов в жидких средах с целью их дальнейшего практического использования.

В связи с изложенным, настоящая работа, целью которой явилось получение наночастиц методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) твердых веществ в жидкости и исследование их размерных характеристик, представляется актуальной.

### Методика и техника эксперимента

Экспериментальная установка для проведения лазерной абляции твердофазных веществ в жидких средах состояла из неодимового лазера LS-2147, работающего в импульсном режиме, оптической фокусирующей системы и кюветы (схема на сегодняшний день может считаться традиционной, и описана в литературе [2]). Предварительно фокусируясь линзой, излучение лазера вводилось в кювету с жидкостью, в которую помещен образец (мишень). Кювета располагалась на столике, который имел возможность перемещаться, как в вертикальном направлении, так и в горизонтальной плоскости. Абляцию проводили лазерным излучением с длиной волны

532 нм и 355 нм. Частота импульсов составляла 1 Гц, длительность импульса – 30 нс. Энергия в импульсе составляла 15-20 мДж. Предварительные эксперименты [3], при которых мишень располагалась под поверхностью жидкости на глубине от 3 до 18 миллиметров, показали, что при абляции твердых веществ на глубине до 3 мм, при указанных выше режимах, воспроизводимость результатов низкая. Предположительно происходит выброс части продуктов абляции из кюветы. Расположение мишени на большой глубине также приводит к существенному изменению условий эксперимента в силу поглощения излучения. Наилучшая воспроизводимость распределения частиц по размерам при проведении серии экспериментов наблюдалась при абляции мишени под слоем жидкости толщиной в 6-12 мм, хоть при этом не удается полностью избежать разлета брызг от абляционных микровзрывов.

Эксперименты показали, что минимально необходимое фокусное расстояние, используемой собирающей линзы, должно быть порядка 160-200 мм, для того, чтобы брызги от абляционных микровзрывов не долетали до нее. В противном случае, за счет возрастающего поглощения и рассеяния излучения каплями жидкости на поверхности фокусирующей линзы, не удастся наработать достаточное количество частиц без остановки процесса. В то же время фокусное расстояние в 160-200 см является достаточным с точки зрения сохранения фокусировки, так как при неподвижной мишени сколь либо заметного нарушения процесса, в виду образования кратера на поверхности образца и расфокусировки луча, не наблюдается на протяжении достаточно длительного промежутка времени.

В качестве жидкой среды использовали этанол (95%). В качестве материала мишени использовали кремний и гальванический хром. Образцы гальванического хрома получали электролитическим осаждением хромового покрытия на стальной подложке по стандартной методике с последующим растворением стальной основы в кислоте.

Исследования габитуса и размерных характеристик частиц, генерированных лазерной абляцией твердых тел в жидкости осуществляли с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Системы детектирования и перемещения атомно-силового микроскопа обеспечивают чувствитель-

ность измерений по оси Z – 0.1-0.5 нм и разрешение в плоскости XOY – 1-5 нм. Сканирование проводили на воздухе, при нормальных условиях и комнатной температуре с использованием кантилевера CSC 38/AIBS жесткостью 0.03 Н/м. Подготовка образцов представляла собой нанесение полученной при абляции суспензии на поверхность кварцевого стекла с последующим высушиванием.

## Результаты

Взаимодействие с твердым телом сфокусированного лазерного излучения с энергией, достаточной для испарения вещества, характеризуется одновременной реализацией ряда различных механизмов образования частиц [4, 5]. Конденсация частиц из паровой фазы, непосредственное охлаждение расплава в жидкости, вырывание фрагментов поверхности под действием фотомеханических эффектов приводит при проведении импульсной лазерной абляции таких материалов как кремний или хром в этаноле к образованию частиц разного размера, что подтверждает анализ полученных нами изображений.

На рисунках 1 и 2 показаны характерные изображения частиц, полученных методом импульсной лазерной абляции кремния и гальванического хрома в этаноле соответственно.

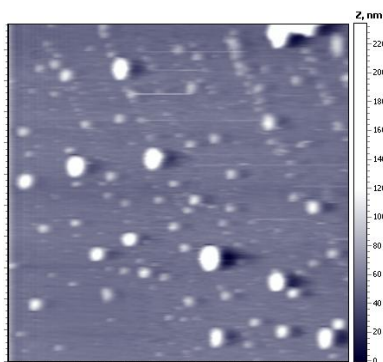


Рис. 1. Характерные изображения частиц, полученных при абляции кремния (поле сканирования 20×20 мкм).

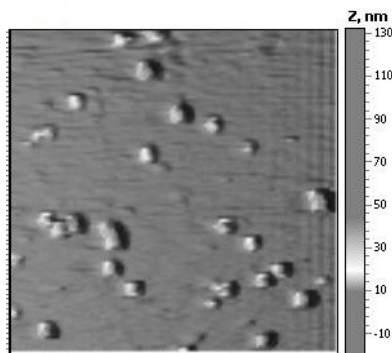


Рис. 2. Характерные изображения частиц, полученных при абляции гальванического хрома (поле сканирования 20×20 мкм).

Установлено, что при абляции кремния в этаноле формируются частицы округлой формы. При этом, принципиальных различий по габитусу час-

тиц, полученных при переходе лазерного излучения из видимой области в ближний ультрафиолет, а также при варьировании энергии в импульсе от 10 до 100 мДж не наблюдается.

Частицы, полученные абляцией хрома, имеют более развитую поверхность, чем частицы, полученные абляцией кремния при тех же условиях. Основная трудность при проведении экспериментов с мишенью из гальванического хрома заключалась в том, что пластины металла без подложки толщиной до 0.5 мм при воздействии сфокусированного лазерного излучения с энергией в импульсе в десятки миллиджоулей, в виду своей высокой хрупкости, раскалывались на части, что требовало частой остановки эксперимента, дополнительного позиционирования образца и фокусировки излучения.

На основе обработки АСМ-изображений получены данные по распределению частиц по размерам, которые приведены на рисунках 3 и 4 в виде гистограмм.

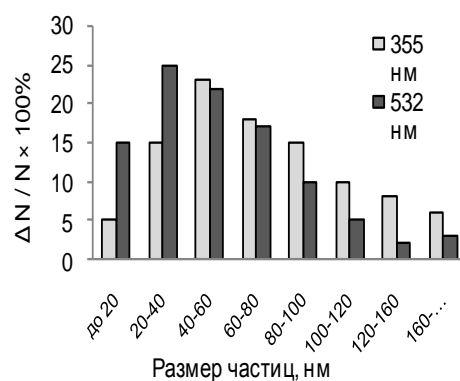


Рис. 3. Размерное распределение частиц, полученное при ИЛА гальванического хрома.

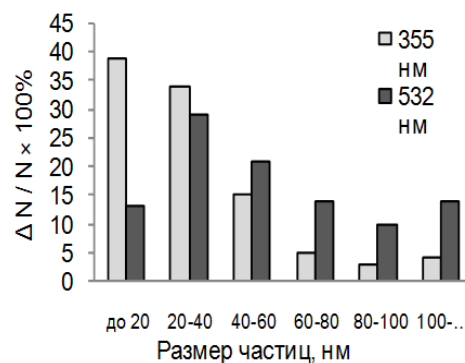


Рис. 4. Размерное распределение частиц, полученное при ИЛА кремния.

Как можно видеть из представленных данных, при абляции гальванического хрома образуется суспензия, содержащая частицы с размером преимущественно нанометрового и субмикронного уровня. Максимум на кривой распределения частиц по размерам приходится на 20-40 нм при использовании излучения с длиной волны 532 нм и смещается в область 40-60 нм при абляции излучением с длиной волны равной 355 нм. Основная масса частиц имеют размер до 100 нм. Результаты по изучению размерных характеристик продуктов абляции хрома в этаноле коррелируют с дан-

ными, полученными при абляции в дистиллированной воде [6], а также при абляции других материалов в жидких средах [2, 3, 7, 8].

Данные по размерному распределению частиц, полученные в результате абляции кремния свидетельствуют о том, что изменение длины волны излучения не приводит к существенному изменению положения максимума на гистограмме распределения частиц по размеру. Однако, при абляции излучением с меньшей длиной волны, доля частиц с размером до 60 нм в общем объеме возрастает с 60% до 80%.

Различия в размерных характеристиках частиц, получаемых лазерной абляцией, очевидно, зависят не только от материала мишени, и могут быть объяснены с большей достоверностью при проведении дальнейших исследований продуктов абляции, полученных при других технологических режимах, а также при изучении состава образующихся частиц. Как отмечают исследователи [8], формирующиеся при абляции, например, некоторого металла в жидкой среде, оксидные, металлические или карбидные частицы могут иметь свои характерные размеры.

### Заключение

Таким образом, на примере образцов из таких материалов как кремний и хром, экспериментально установлено, что при взаимодействии импульсного лазерного излучения, с длиной волны 532 нм и 355 нм с энергией в импульсе 15-20 мДж, с твердофазными материалами, помещенными в среду этанола, происходит образование суспензии, содержащей продукты лазерной абляции в виде частиц округлой формы размером преимущественно до 100 нм в диаметре.

Работа выполнена в рамках задания 2.3.11. Государственной программы научных исследований «Функциональные и композиционные мате-

риалы, наноматериалы».

### Список литературы

1. Поул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М: Техносфера, 2006. 336 с.
2. Лещик С.Д., Зноско К.Ф., Калугин Ю.К. Исследование частиц, генерированных лазерной абляцией твердых тел в жидкости. // Вестник Брестского государственного технического университета. 2014. № 4. С. 6-10.
3. Лещик С.Д., Зноско К.Ф., Сергиенко И.Г., Серенко М.Ю. Получение наночастиц лазерной абляцией твердых тел в жидкости в режиме наносекундных импульсов. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения: материалы междунар. науч.-техн. конф. Москва, МГТУ МИРЭА, 2014. Ч. 2. С. 84-87.
4. Казакевич В.С., Казакевич П.В., Ярьско П.С. Нестеров И.Г. Влияние физико-химических свойств жидкости на процессы лазерной абляции и фрагментации наночастиц Au в изолированном объеме. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т. 14. № 4. С. 64-69.
5. Булгаков А.В. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. 462 с.
6. Шупан П.И. Исследование наноразмерных частиц, полученных при лазерной абляции чистого хрома, методом атомно-силовой микроскопии. // Физика конденсированного состояния: материалы XXII междунар. науч.-практич. конф. аспирантов и студ. Гродно: ГрГУ, 2014. С. 215-216.
7. Лещик С.Д., Зноско К.Ф., Шупан П.И., Волков А.И. Получение наночастиц методом импульсной лазерной абляции политетрафторэтилена в жидкости и исследование их размерных характеристик. // Новые технологии и материалы, автоматизация производства: материалы междунар. научно-техн. конф. Брест, БрГТУ, 2014. С. 153-155.
8. Симакин, А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях. // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. 2004. Т. 64. С. 83-107.

## GENERATION NANOPARTICLES IN THE INTERACTION OF PULSED LASER RADIATION WITH A SOLID PHASE MATERIAL IN ETHANOL

S. Leshchych, P. Shupan, I. Segienko  
Yanka Kupala State University of Grodno,  
22 Ozheshko str., Grodno, 230023, Belarus, s.lesh@grsu.by

Method of obtaining nanoparticles by pulsed laser ablation chromium and silicon in ethanol was practically realized. Particles obtained by laser ablation of silicon and galvanic chromium in ethanol were investigated. It has been established that particles with rounded shape are formed with a size preferably up to 100 nm. It is shown that the wavelength used by the laser radiation has an effect on the size distribution of particles generated by pulsed laser ablation of chromium and silicon bodies in ethanol.